

## ОТЗЫВ

Официального оппонента  
на диссертационную работу Сухарева Виктора Александровича  
«Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 Технология и  
оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов  
электронной техники.

**Актуальность** В последние годы в частных и государственных корпорациях возрастает потребность в новых оптических и люминесцентных материалах. Непрерывный рост и развитие технологий в области оптики и физики высоких энергий стимулирует исследователей к поиску новых материалов. Особое внимание уделяется выращиванию молибдатных кристаллов в виду их относительно не высокой стоимости и технологичности. В сравнении с кристаллами боратов, ниобатов, ванадатов и фторидов, молибдаты обладают рядом явных преимуществ, такие как низкая вязкость, низкая температура плавления и невысокая токсичность. Кроме того, кристаллы молибдатов имеют наибольший световыход при изучении темной материи, в виду наличия изотопов  $\text{Mo}^{100}$ . В связи с этим актуальность диссертационной работы Сухарева Виктора Александровича несомненно высока.

**Целью** работы являлась разработка методики выращивания кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  и изучение их структурных, оптических, акустооптических, люминесцентных характеристик.

Успешное решение поставленной цели работы заключалось в выборе оптимальных технологических параметрах роста, таких как конфигурация теплового поля, скорость выращивания кристалла, кристаллографическое направление и температурный градиент. Изучение структурных, оптических, акустооптических, люминесцентных характеристик кристаллов было выполнено общепринятыми методами с использованием оборудования ведущих научных центров РФ.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

Автором было исследовано политермическое сечение в области

кристаллизации  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  и установлено, что кристаллы имеют конгруэнтный характер плавления. Диссертантом была впервые определена зависимость вязкости расплавов состава  $(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_{1-x}(\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_x$  ( $x=50-90$  мол.%) от температуры в интервале 570-650 °С. Продемонстрирована возможность выращивания крупных структурно совершенных кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  методом Чохральского. Исследованы люминесцентные свойства кристаллов при криогенных температурах. Установлены времена затухания люминесценция, интегральный световой выход внутризонной люминесценции. Изучены акустические и акустооптические свойства кристаллов: определены коэффициенты акустооптической добротности, распространения звука в кристалле в продольной и поперечной волне; коэффициенты затухания ультразвука. В кристалле  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  обнаружена естественная оптическая активность. Измерен порог лазерного разрушения, который достигает рекордной величины для молибдатных кристаллов в 80 Дж/см<sup>2</sup>. Определены константы диэлектрической проницаемости.

**Практическая значимость** диссертационной работы заключалась в следующем:

Изготовлен и откалиброван стенд для измерения вязкости расплавов с высокой точностью, получены справочные данные о плотности и вязкости расплава  $(\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_{1-x}(\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10})_x$  в широком диапазоне температур и концентраций.

Разработана методика выращивания кристаллов оптического качества с контролируемым отклонением состава от стехиометрии. Получены справочные данные о акустических, акустооптических, оптических и люминесцентных свойствах кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, включающей 3 раздела, обсуждения результатов, итогов работы, списка цитируемых источников и 3 приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 169 страниц, включая 113 рисунков, 31 таблицу и библиографию, содержащую 118 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель диссертационной работы и приведены задачи, которые были решены в ходе работы. Полностью отражена научная новизна и практическая значимость работы. Обоснована надежность и достоверность полученных результатов, а также личный вклад автора в диссертационную работу.

**Глава 1** является литературным обзором. Первый раздел посвящен

рассмотрению фазовых равновесий в системе Li-Na-Mo-O, затронуты вопросы фазообразования в квазибинарных сечениях молибдатов лития и натрия. Также приведены известные данные о равновесиях в четырехкомпонентной системе молибдата лития и молибдата натрия. Автором отмечено, что четверное соединение  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  не было обнаружено ни в одной из работ по изучению фазовых равновесий. Второй раздел посвящен обзору по выращиванию кристаллов методом Чохральского, автор рассуждает о преимуществах метода для выращивания конгруэнтных кристаллов. В третьем разделе автор приводит известные характеристики для кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ , отмечена высочайшая анизотропия показателя преломления и высокие нелинейно-оптические свойства. Четвёртый раздел посвящен обзору основных сцинтилляционных кристаллов, таких как BGO, CWO, NaI:Tl, LZM и прочих. Обсуждаются особенности выращивания и их люминесцентные характеристики, в частности кристаллов BGO. В пятом разделе автор анализирует акустооптические кристаллы, их свойствах и особенностях получения. Шестой раздел посвящен выводам из обзора литературы.

В главе 2 автор детально описывает оборудование, на котором выполнялась работа, и приводит особенности методов анализа выращенных кристаллов. Показано, что кристаллы выращивались на установке открытого типа, с резистивным нагревателем и датчиком веса кристалла. Контроль температуры велся посредством обратной связи через ПИД-регулятор. Оксид молибдена очищенный на кафедре химии и технологии кристаллов, отличается высокой химической чистотой, что обуславливает полученные в дальнейшем уникальные результаты.

Автором разработан высокотемпературный вискозиметр высокой точности; измерена вязкость в широком диапазоне температур и концентраций, также приведены результаты измерения плотности в зависимости от температуры. Подробно описаны методики исследования оптического качества кристаллов методами интерферометрии. Описана методика исследования порогов лазерного разрушения кристаллов, методов анализа примесного состава кристаллов, методов исследования акустических и акустооптических свойств кристаллов, в частности коэффициентов затухания ультразвука, скоростей распространения звуковых волн на продольной и поперечных волнах, а также определение величины коэффициента акустооптической добротности. Подробно описана методика исследования люминесцентных свойств кристаллов, топографии на синхротронном источнике излучения, синхронного термического анализа и дифрактометрии.

В главе 3 автор приводит описание результатов исследования фазообразования в четверной системе Li-Na-Mo-O. Приводится методика синтеза шихты  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

Показано, что синтез ключевой фазы крайне необходим при выращивании кристаллов. Установлено, что для получения однофазного препарата необходимо вести синтез более 150 часов. Также автором было изучено политермическое сечение в окрестностях существования фазы  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ . Показано, что данная фаза имеет широкую область гомогенности.

В главе 4 демонстрируются результаты численного моделирования условий теплопереноса в ростовой печи. Особое внимание уделено градиентам температур в расплаве и скоростям движения газовых потоков над расплавом в зависимости от геометрии тигля и мощности нагревательных элементов.

В главе 5 автор дает описание результатов проделанной работы. Диссертант начинает описание с измерения температурных градиентов в расплаве и выборе оптимальных условий для выращивания кристаллов. Следующим этапом были получены затравочные кристаллы и определены наиболее медленные направления роста кристалла. Длительный подбор условий роста и выбора условий для получения плоского фронта кристаллизации позволили выращивать крупные качественные кристаллы массой более 230 грамм. Показано, что пороги лазерного разрушения отличаются в 10 раз от измеренных на кристаллах, выращенных впервые другими авторами. Показано, что для кристаллов, выращенных из стехиометрического состава, наблюдается диспропорциональность в составе в большей части кристалла. Акустические свойства кристаллов, показали уникальные характеристики и крайне медленные скорости распространения сдвиговых волн. Автором были исследованы люминесцентные свойства кристаллов при криогенных температурах, определен световой выход внутризонной люминесценции, который оказался не слишком большим в сравнении с эталонным образцом, исследовано оптическое качество кристаллов методами интерферометрии, а также исследованы структурные дефекты на синхротронном источнике излучения.

### Основные замечания и вопросы по работе

1. В ряде мест в диссертации, автором используются соединения  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , в других  $\text{Li}_2\text{Ox3MoO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{Ox3MoO}_3$ . Исходя из обзора литературы, соединений  $\text{Li}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$   $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ , не существует, поэтому их использование в тексте некорректно.
2. В главе 3, на рис.54, 56, 57 при формулах соединений стоят не подстрочные индексы.
3. В работе автор постоянно приводит понятие квазибинарного сечения. На самом деле принадлежность политермического сечения в четырёх компонентой

системе к определению «квазибинарный» требует отдельного доказательства.

Вышеперечисленные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации, поскольку сделанная работа является законченным научным исследованием.

**Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.13 г. № 842 (далее – Положение), с учетом соответствия формуле специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники»**

Диссертация Сухарева Виктора Александровича «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ » представляет собой завершённую научно-квалификационную работу на актуальную тему. Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне и в соответствии с п. 9 раздела II Положения и в ней изложены новые **научно-обоснованные технологические решения**, имеющие существенное значение для развития страны, а именно научно-обоснованный метод получения нового перспективного кристалла  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  для акустооптики, акустоэлектроники и приборов на базе сцинтилляционных материалов.

Рекомендовать использовать результаты работы Сухарева В.А. в следующих организациях Российской Федерации:

1. На базе ОАО «Фомос-Материалс» поставить технологию выращивания кристаллов.
2. На базе АО "Научные приборы" создать промышленную модель точного, высокотемпературного вискозиметра.
3. На базе ООО «Кристаллы Сибири» создать высокоэффективную двупреломляющую призму для мощных лазерных систем.
4. На базе ФГБУН Института общей физики имени А.М. Прохорова Российской академии наук создать сцинтилляционный элемент с высоким временем затухания люминесценции.

Диссертационная работа обладает внутренним единством, логично построена, содержит новые научные результаты и положения, ее структура и содержание соответствует заявленным целям исследования. Достоверность полученных результатов и положений подтверждена большим объемом проведенных исследований с использованием взаимодополняющих современных методов, а также применением при обработке и интерпретации полученных данных подходов, принятых в современной мировой научной практике. Основные научные результаты диссертации прошли апробацию и были представлены на российских и

международных конференциях. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения. Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертации.

Таким образом, стоит заключить, что по своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора представленная диссертационная работа «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ » полностью отвечает требованиям раздела II Положения, а по формуле и области исследования соответствует специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники», охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для изготовления и производства материалов электронной техники: полупроводников, диэлектриков, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой научных основ, физико-технологических и физико-химических принципов создания указанных материалов, научные и технические исследования и разработки в области технологии, моделирования, измерения характеристик указанных материалов и технологических сред, в диссертационной работе:

– В соответствии с областью исследований п. 1 «Разработка и исследование физико-технологических и физико-химических принципов создания новых и совершенствования традиционных материалов и приборов электронной техники, включая полупроводники, диэлектрики, металлы, технологические среды и приборы микроэлектроники и функциональной электроники» автором исследованы фазовые равновесия в системе  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ .

– В соответствии с областью исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» диссертантом разработана методика и выращены кристаллы  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ .

– В соответствии с областью исследований п. 5 «Физико-химические исследования технологических процессов получения новых и совершенствования существующих материалов электронной техники» автором проведены исследования оптических, структурных, люминесцентных, акустооптических характеристик кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$  в зависимости от условий получения.

Считаю, что по актуальности, научной новизне и личному вкладу автора диссертационная работа на тему «Получение и свойства кристаллов  $\text{LiNa}_5\text{Mo}_9\text{O}_{30}$ », представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники» полностью

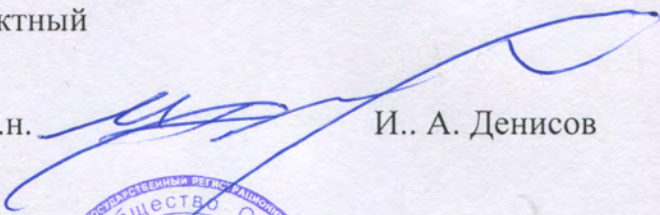
соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор **Сухарев Виктор Александрович**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.27.06 – «Технология и оборудование для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники».

Официальный оппонент,

Начальник лаборатории полупроводниковых соединений А2В6

Акционерного общества «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», к.т.н.

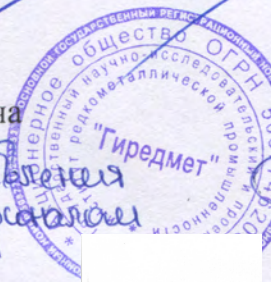
08.08.2019

  
И. А. Денисов

Подпись Денисова Игоря Андреевича

удостоверяю:

*Подпись корректна по факсу с персоналом*



*И.А. Денисов*

Почтовый адрес:

119017, г. Москва, Б. Толмачевский пер., д.5 стр. 1.

Акционерное общество «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Телефон: (495) 708-4466

E-mail: denisia58@mail.ru